

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 6 : <p style="text-align: center; font-weight: bold;">C09K 5/06</p>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/04644 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Februar 1998 (05.02.98)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 45%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04061 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Juli 1997 (25.07.97) (30) Prioritätsdaten: 196 30 073.8 25. Juli 1996 (25.07.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ZAE BAYERN BAY. ZENTRUM FÜR ANGEWANDTE ENERGIEFORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Walther-Meißner-Strasse 6, D-85748 Garching (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SATZGER, Peter [DE/DE]; Vorderer Anger 212, D-86899 Landsberg (DE). ESKA, Benedikt [DE/DE]; Münchener Strasse 35a, D-85748 Garching (DE). SCHMITT-MANDERBACH, Tobias [DE/DE]; Schellingstrasse 75, D-80799 München (DE). (74) Anwalt: KUHNER, WACKER & PARTNER; Alois-Steinecker-Strasse 22, D-85354 Freising (DE). </td> <td style="width: 55%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04061 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Juli 1997 (25.07.97) (30) Prioritätsdaten: 196 30 073.8 25. Juli 1996 (25.07.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ZAE BAYERN BAY. ZENTRUM FÜR ANGEWANDTE ENERGIEFORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Walther-Meißner-Strasse 6, D-85748 Garching (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SATZGER, Peter [DE/DE]; Vorderer Anger 212, D-86899 Landsberg (DE). ESKA, Benedikt [DE/DE]; Münchener Strasse 35a, D-85748 Garching (DE). SCHMITT-MANDERBACH, Tobias [DE/DE]; Schellingstrasse 75, D-80799 München (DE). (74) Anwalt: KUHNER, WACKER & PARTNER; Alois-Steinecker-Strasse 22, D-85354 Freising (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04061 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Juli 1997 (25.07.97) (30) Prioritätsdaten: 196 30 073.8 25. Juli 1996 (25.07.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ZAE BAYERN BAY. ZENTRUM FÜR ANGEWANDTE ENERGIEFORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Walther-Meißner-Strasse 6, D-85748 Garching (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SATZGER, Peter [DE/DE]; Vorderer Anger 212, D-86899 Landsberg (DE). ESKA, Benedikt [DE/DE]; Münchener Strasse 35a, D-85748 Garching (DE). SCHMITT-MANDERBACH, Tobias [DE/DE]; Schellingstrasse 75, D-80799 München (DE). (74) Anwalt: KUHNER, WACKER & PARTNER; Alois-Steinecker-Strasse 22, D-85354 Freising (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: METHOD/SYSTEM FOR ACCUMULATING HEAT OR COLD IN AN ACCUMULATING COMPOSITE MATERIAL, SUCH AN ACCUMULATING COMPOSITE MATERIAL AND A METHOD FOR PRODUCING SUCH AN ACCUMULATING COMPOSITE MATERIAL (54) Bezeichnung: VERFAHREN/SYSTEM ZUR SPEICHERUNG VON WÄRME ODER KÄLTE IN EINEM SPEICHERVERBUND-MATERIAL, EIN DERARTIGES SPEICHERVERBUNDMATERIAL UND EIN VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES DERARTIGEN SPEICHERVERBUNDMATERIALS				
(57) Abstract The invention concerns a method/system for accumulating heat or cold in an accumulating composite material, a suitable accumulating composite material and a method for producing a suitable accumulating composite material. The composite material comprises a matrix of pressed, expanded graphite and phase change material (PCM) as a heat accumulating medium. The phase transition of the PCM can occur between the following states: solid-solid, liquid-liquid or solid-liquid. The graphite matrix can be loaded with the PCM by vacuum impregnation or by immersing the graphite matrix in the liquid PCM.				

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren/System zur Speicherung von Wärme oder Kälte in einem Speicherverbundmaterial, ein geeignetes Speicherverbundmaterial und ein Verfahren zur Herstellung eines geeigneten Speicherverbundmaterials. Das Verbundmaterial umfaßt eine Matrix aus gepreßtem, expandiertem Graphit und Phasenwechselmaterial (PCM) als Wärmespeichermedium. Der Phasenübergang des PCM kann zwischen fest-fest, flüssig-flüssig oder fest-flüssig erfolgen. Die Graphitmatrix kann durch Vakuumimprägnierung oder durch Eintauchen der Graphitmatrix in das flüssige PCM mit dem PCM beladen werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Verfahren/System zur Speicherung von Wärme oder Kälte
5 in einem Speicherverbundmaterial, ein derartiges
Speicherverbundmaterial und ein Verfahren zur
Herstellung eines derartigen Speicherverbundmaterials.

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren/System zur
Speicherung von Wärme oder Kälte in einem Speicherver-
bundmaterial, das eine Matrix aus gepreßten Graphit-
expandat und einem Phasenwechselmaterial (PCM) als
Wärme- bzw. Kältespeichermedium enthält, ein derartiges
15 Speicherverbundmaterial und ein Verfahren zur
Herstellung eines derartigen Speicherverbundmaterials.

Die Technologie der Speicherung thermischer Energie
ist wichtig, da durch die zeitliche Entkoppelung von
20 Energieangebot und -nachfrage einerseits Energie einge-
spart werden kann und andererseits wirtschaftliche Vor-
teile erreicht werden können. Außerdem wird die
Anwendung von periodischen zur Verfügung stehenden
Energiequellen, wie z.B. der Sonnenenergie, ermöglicht.
25 Es ist bekannt, daß zur Speicherung von Wärme oder
Kälte Phasenübergänge mit einer Wärmetönung teilweise
auch zusammen mit chemischen Reaktionen verwandt werden
können. Sehr häufig werden Stoffe mit dem
Phasenübergang fest-flüssig - meist als PCM (phase
30 change material) bezeichnet - vorgeschlagen, so z.B.
Wasser zur Kältespeicherung. Es können aber auch
Phasenübergänge fest-gasförmig genutzt werden bei-
spielsweise Gas-Feststoff-Reaktionen.

35 Mit allen diesen thermischen
Energiespeichermöglichkeiten ergeben sich eine oder

mehrere der folgenden technischen Schwierigkeiten, die überwunden werden müssen: Volumenänderung beim Phasenübergang, Unterkühlung, Trennung von Komponenten, Agglomeration, geringe thermische Leitfähigkeit, 5 kostspielige Wärmetauschererfordernisse.

Die Gas-Feststoff-Reaktionen erfordern zusätzlich, daß der Feststoffreaktor, in dem das Gas mit dem Feststoff reagiert, eine hohe Gaspermeabilität hat. Bei 10 Gas-Feststoff-Reaktionen wurde eine Matrix aus gepreßtem, expandierten Graphit als Trägermaterial für den Feststoff (US-Patent 4.595.774) vorgeschlagen. Der reaktive Feststoff wird dazu, mit Graphitexpandat gemischt, zu einem Reaktionsverbund gepresst. Diese 15 inerte Graphitmatrix ist elastisch und kann somit bis zu einem gewissen Grade eine Schwellung des reaktiven Feststoffs auffangen. Außerdem hat sie eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine hohe Gaspermeabilität aufgrund der hohen Porosität von bis zu 90%.

20 Bei einer starken Reduzierung der Porosität durch eine hohe Beladung der Matrix mit dem reaktiven Feststoff muß durch die Graphitmatrix eine entsprechend größere Schwellung aufgefangen werden. Wird die 25 Beladung zu groß, entsprechend einer Reduktion der Porosität auf unter 60%, so wird die Graphitmatrix durch die während der Reaktion auftretende Schwellung beschädigt und damit werden die Eigenschaften der Matrix, wie die hohe Gaspermeabilität und die gute 30 Wärmeleitung, stark beeinträchtigt. Der Einsatz der Graphitmatrix wird also durch die Fähigkeit der Matrix, die Schwellung aufnehmen zu können, begrenzt.

Es ist außerdem bekannt, daß PCMs für fest-flüssig 35 Phasenübergänge in Matrizen aus verschiedenen Materialien eingebracht werden können. So wurde z.B.

vorgeschlagen, PCM als Speicher in eine nicht gehärtete Polymermatrix einzubauen, US-Patent 4 003 426. Wie in dem Patent angegeben, ist diese Methode aber nur bei solchen Speichermaterialien für thermische Energie
5 brauchbar, die stabile Dispersionen mit den nicht gehärteten Polymeren ergeben, was lediglich für einige wenige Stoffe möglich ist.

Ebenso wurde vorgeschlagen (US 4 572 864), dem PCM
10 gewöhnliches Graphitpulver zuzugeben, um die Wärmeleitfähigkeit der Mischung zu erhöhen. Jedoch bildet die Zugabe von nicht expandiertem Graphit keine Matrixstruktur, die die Schwellung des PCM's während des Phasenwechsels aufnehmen könnte.

15

Der Einsatz einer Graphitmatrix für die Wärme/Kältespeicherung mit PCM war aus zwei Gründen bisher nicht möglich:

20 1. Eine hohe Beladung der inerten Graphitmatrix mit einem reaktiven Feststoff, so daß die Porosität des Speicherverbundes unter 60% liegt, wie sie für einen Speicher mit PCM notwendig ist, um eine hohe Energiedichte zu realisieren, hatte bei Gas-Feststoff-
25 Reaktionen negative Auswirkungen auf die Porosität, Gaspermeabilität und Elastizität. Aus diesem Grund wurde erwartet, daß die Graphitmatrix durch die Volumenänderung bei der Phasenumwandlung eines PCM zerstört wird.

30

2. Beladungen, die eine Restporosität des Verbundes von kleiner als 40% ergeben, waren mit den bisherigen Herstellungsmethoden nicht möglich.

35 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein Verfahren/System zur Speicherung von Wärme oder Kälte

in einem Speicherverbundmaterial mit einem Phasenwechselmaterial anzugeben. Weiter ist es Aufgabe der Erfindung hierfür ein besonders geeignetes Speicherverbundmaterial sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung anzugeben.

Die Lösung dieser Aufgaben erfolgt durch die Merkmale des Anspruchs 1, 4, 9 bzw. 15.

Es wurde überraschend festgestellt, daß eine Graphitmatrix, die durch Verpressen von expandiertem Graphit hergestellt wird und wie sie aus der US-A-4 595 774 bekannt ist, trotz hoher Beladung der Graphitmatrix mit einem PCM durch den Phasenechsel nicht zerstört wird, sofern der Phasenwechsel zwischen fest-fest, flüssig-flüssig oder fest-flüssig erfolgt. Damit ergibt sich ein Verfahren und eine Vorrichtung (System) zur Speicherung von Wärme oder Kälte unter Verwendung des erfindungsgemäßen Speicherverbundmaterials.

Diese überraschende Stabilität der Matrix aus gepreßtem, expandiertem Graphit läßt sich durch Zugabe von Bindemitteln, wie z. B. Phosphate (z. B. Aluminiumphosphat), Alkalisilikate, Tone, Tonminerale, Aluminiumoxid, Harze und/oder Stärke weiter erhöhen. Bei einer Raumdichte der Graphitmatrix von mehr als 75 g/l ergibt sich trotz der Schwellung des PCMs auch ohne Bindemittel ein stabiler Verbund, wenn die Beladung der Matrix mit PCM auf vorzugsweise 90% des zur Verfügung stehenden Porenvolumens begrenzt wird. Es verbleibt somit eine Restporosität von ca. 10%.

Die meisten der vorgeschlagenen Anwendungen für PCMs liegen im Temperaturbereich von -25 bis 150°C. Mit herkömmlichen Mitteln ist es allerdings schwierig, für

eine bestimmte Anwendung ein geeignetes Speicherverbundmaterial bereitzustellen. So ist, wie oben beschrieben, bei der Polymermatrix die Auswahl an möglichen PCMs stark eingeschränkt. Hingegen unterliegt
5 die Graphitmatrix gemäß der vorliegenden Erfindung nicht diesen Einschränkungen, wodurch eine Speicherauslegung stark vereinfacht wird.

Die Graphitmatrix zeichnet sich durch eine
10 Anisotropie sowohl in der Struktur, als auch in der Elastizität aus. Dadurch ist es möglich, daß senkrecht zur Vorzugsrichtung der Graphitschichten eine Ausdehnung der Poren auf Kosten anderer, nicht oder nur teilweise gefüllter Poren möglich ist. Dadurch ergibt
15 sich eine große Toleranz der Matrix gegenüber einer Expansion des PCM's.

Durch diese hohe Elastizität des Speicherverbundmaterials ergibt sich ein großer Vorteil für die Anwen-
20 dung. Da die Matrix aus gepreßtem, expandiertem Graphit eine so große Elastizität aufweist, daß die Schwellung des PCM (z.B. Wasser/Eis 8%) vollständig intern durch den Verbund aufgefangen werden kann, kann, im Gegensatz zu z.B. heute käuflichen Eisspeichern zur Speicherung
25 von Kälte, auf aufwendige Regelungstechnik zur Verhinderung der vollständigen Kristallisation verzichtet werden, da auch eine vollständige Kristallisation des Speichers nicht zur Zerstörung des Speichers bzw. Speicherbehälters selbst führt.

30

Überdies kann die bei den PCMs als kritisch anzusehende, aber notwendige Unterkühlung zur Kristallkeimbildung durch das Speicherverbundmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung stark reduziert werden. Dadurch
35 kann bei der Wärmeabgabe vom Speicher eine höhere Temperatur erzielt bzw. angelegt werden, was im Falle

eines Kältespeichers zur Beladung eine geringere erforderliche Kälteleistung und im Falle eines Wärmespeichers eine höhere Nutztemperatur bedeutet. Im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten Zusätzen als
5 Keimbildner der Phasenumwandlung kann bei der vorliegenden Erfindung das reine PCM verwendet werden. Eine Entmischung, wie sie bei Zugabe von Keimbildnern oft auftritt, ist daher nicht zu befürchten.

10 Die für wirtschaftlich sinnvolle Wärme- bzw. Kältespeichersysteme notwendigen hohen Beladungen mit PCM lassen sich mit den Herstellungsverfahren für derartige Speicherverbundmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung erreichen. Gemäß Anspruch 10 erfolgt die
15 Einbringung des PCMs in die Graphitmatrix mittels Vakuumimprägnierung.

Um die hohen Beladungen zu erreichen, wird hierbei gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung
20 die Graphitmatrix vor der Imprägnierung auf einem Druck von kleiner 10 mbar und vorzugsweise kleiner 10^{-2} mbar evakuiert. Die Beladung läßt sich auch noch dadurch positiv beeinflussen, daß die Graphitmatrix und/oder das jeweils verwandte PCM vor der Imprägnierung auf
25 Temperaturen über den Schmelzpunkt, maximal aber bis zur Verdampfungstemperatur des PCMs, erwärmt wird. Besonders vorteilhaft haben sich hier Temperaturen zwischen 10 und 40K über der Schmelztemperatur des PCMs erwiesen. vorzugseise wird die Graphitmatrix zusammen
30 mit dem PCM erhitzt.

Besonders vorteilhaft ist es, die Verbindung zwischen mit PCM beladener Graphitmatrix und dem Behälter mit flüssigem PCM nach der Vakuumimprägnierung
35 aufrechtzuerhalten und die beladene Graphitmatrix auf eine Temperatur über der Schmelztemperatur des PCMs

vorzugsweise auf Zimmertemperatur abzukühlen. Durch das Zusammenziehen der Gasblasen in der Matrix während des Abkühlens entsteht ein Saugeffekt, der die Beladung noch weiter erhöht. Auch wird durch das Abkühlen das
5 Ausgasen des PCMs aus der Graphitmatrix vermindert.

Gemäß Anspruch 16 wird das PCM soweit über den Schmelzpunkt erhitzt, daß die Graphitmatrix-Blöcke in das flüssige PCM eingetaucht werden können. Durch die
10 Kapillarität dringt dann PCM in die Poren der Matrix ein. Mit zunehmender Zeit dringt mehr PCM in die Matrix ein, so daß die Zeitdauer des Eintauchens für die Höhe der Beladung maßgeblich ist. Typische Eintauchzeiten liegen im Bereich zwischen 15 Minuten und 5 Stunden.

15

Eine höhere Temperatur des PCMs (als auch der Matrix) ist für eine hohe Beladung der Matrix mit PCM förderlich. So erwiesen sich Temperaturen von ca. 40 bis 120 K über dem Schmelzpunkt als sehr förderlich.
20 Durch anschließendes Abkühlen des flüssigen PCMs mit der Matrix bis knapp oberhalb der Schmelztemperatur kann die Beladung weiter erhöht werden.

Mit dem Verfahren nach Anspruch 16 lassen sich
25 Graphitmatrix-Blöcke verschiedenster Form mit einem PCM beladen. Selbst große Blöcke, die sich wegen ihrer Größe nicht für die Vakuumimprägnierung eignen, lassen sich damit imprägnieren.

30 Ein besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß das Speicherverbundmaterial preiswert, ökologisch und leicht herstellbar ist.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile der Er-
35 findung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung

beispielhafteer Ausführungsformen der Erfindung anhand der Zeichnung.

Es zeigt

5

Fig. 1 eine schematische Darstellung zur Erläuterung des Verfahrens der Beladung der Graphitmatrix mit PCM mittels Vakuumimprägnierung;

10

Fig. 2 eine vergrößerte schematische Darstellung des Speicherverbundmaterials gemäß der vorliegenden Erfindung;

15

Fig. 3 eine schematische Darstellung des Speicherverbundmaterials in einer Plattenwärmetauscheranordnung; und

20

Fig. 4 eine schematische Darstellung des Speicherverbundmaterials in einer Rohrbündelwärmetauscheranordnung.

25

30

35

Fig. 1 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Imprägnierung von Formkörpern 2 aus wiederverpreßten expandiertem Graphit mit flüssigem PCM 6. Die Formkörper 2 befinden sich innerhalb eines Gefäßes 8 in einem Vakuumbehälter 4, der durch eine Vakuumpumpe 10 evakuiert werden kann. Nach Evakuierung wird das flüssige PCM 6, das sich bei einer bestimmten Temperatur im Vorratsgefäß 12 befindet, durch den Druck der Atmosphäre so in den Vakuumbehälter 4 eingelassen, daß sich das Gefäß 8 mit dem flüssigen PCM 6 füllt und die Formkörper 2 voll im flüssigen PCM eingetaucht sind. Nach der Beladung mit dem PCM 6 bildet die Graphitmatrix bzw. der Formkörper 2 zusammen mit dem PCM 6 ein Speicherverbundmaterial 13.

Fig. 2 zeigt eine schematische Struktur des Speicherverbundmaterials 13 (lateraler Schnitt). Zu sehen ist die durch das Pressen von expandiertem Blähgraphit gebildete poröse Graphitmatrix 14, die mit dem PCM 6 soweit gefüllt ist, daß noch Gas-/Dampfeinschlüsse 16 vorhanden sind, die eine Volumenausdehnung des PCM 6 ermöglichen. Die Wärmeein- bzw. auskopplung erfolgt vorzugsweise in der Richtung mit der höchsten Wärmeleitfähigkeit, also in Richtung der sich bildenden Graphitschichten.

Die Wärmeein- bzw. Wärmeauskopplung kann z. B. sowohl durch Wärmetauscherplatten als auch durch Rohre erfolgen. Fig. 3 zeigt eine schematische Darstellung des Speicherverbundmaterials 13 in einer Plattenwärmetauscheranordnung. Das Speicherverbundmaterial 13 ist plattenförmig mit Begrenzungswänden 18 angeordnet. Zwischen den Begrenzungswänden 18 strömt ein Wärmeträgerfluid 20.

Fig. 4 zeigt eine schematische Darstellung des Speicherverbundmaterials 13 in einer Rohrbündel-Wärmetauscheranordnung. Das Speicherverbundmaterial 13 in Form eines zylindrischen Blocks wird von einem Rohrbündel 22 durchsetzt, das in gemeinsame Zu- und Abführungen 26, 27 mündet.

Beispiele:

Die folgenden Beispiele 1 bis 4 zeigen Versuche mit Wasser als PCM. Wasser hat als Kältespeichermittel viele Vorteile, wie insbesondere eine hohe Speicherdichte, jedoch zwei große Nachteile, nämlich eine Volumenzunahme von 8% beim Phasenwechsel von flüssig zu fest und eine für diesen Phasenwechsel nötige Unterkühlung von ca. 10K. Deshalb war der Einsatz in kleinen kompakten Kältespeichern bisher sehr

schwierig. Wie folgende Beispiele zeigen, können beide Nachteile durch die Erfindung vermieden bzw. entscheidend gemildert werden.

5 Beispiel 1:

Es wurde expandiertes Graphit mit einer Schüttdichte von 2 g/l auf zylindrische Tabletten (Durchmesser: 42mm; Höhe: 10mm) verpreßt mit Raumdichten, d.h. Masse pro Bauvolumen, von 36 g/l bis
10 122 g/l. Die Tabletten wurden bis zu einem Druck von $3 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert und anschließend mit dem PCM - destilliertes Wasser - befüllt, so daß eine durchschnittliche Beladung mit Wasser erreicht wurde, die einer Wasser-Raumdicke von 660 g/l entspricht.

15

Die Verbünde wurden bei -23°C eingefroren und anschließend wieder aufgetaut. Es zeigte sich, daß die Speicherverbünde mit einer Graphitraumdicke bis 75 g/l durch den Gefriervorgang zerstört wurden. Hingegen
20 blieben Speicherverbünde mit über 75 g/l Raumdichte stabil. Auch nach mehrmaligen vollständigen Be- und Entladen des Speichers konnte kein negativer Einfluß auf die Stabilität der Graphitmatrix festgestellt werden.

25

Beispiel 2:

Es wurden Preßlinge analog zu Beispiel 1 hergestellt, jedoch war die Raumdichte des Graphits 100 g/l, die Wasserbeladung zeigt Tab. 1, ebenso wie die
30 Drücke, die an die Tabletten axial angelegt wurden.

Die Speicherverbünde wurden jeweils bei -23°C eingefroren und ihre Abmessungen danach mit ihren ursprünglichen Abmessungen verglichen. In Tabelle 1
35 sind die Parameter und die Ergebnisse zusammengefaßt.

nach Imprägnierung		Belastung/ Überdruck	Ausdehnung	
Wasserraumdichte	Porosität		radial	axial
g/l	%	bar	%	%
600	35,5	0	< 0,5	4
700	26	0	< 0,5	4
600	35,5	0,1	< 0,5	1,5
700	26	0,1	< 0,5	1,5
700	26	1	< 0,5	<0,5
800	15,5	1	< 0,5	<0,5
1000	0	0		8

Tabelle 1: Daten der Volumenausdehnung

Bei externen axialen Drücken von 1 bar kann keine
 5 axiale Ausdehnung mehr gemessen werden. Damit wurde
 festgestellt, daß die Ausdehnung des PCM's Wasser
 (rein: 8%) bei einem genügend großen, technisch leicht
 realisierbaren, externen Druck vollständig durch die
 Graphitmatrix kompensiert werden kann.

10

Beispiel 3:

Es wurde ein zylindrischer Speicherverbund mit
 einer Raumdichte an Graphit von 100 g/l und an Wasser
 von 900 g/l, analog zu Beispiel 1, hergestellt.

15

Dieser Verbund wurde in ein Edelstahlrohr
 eingebracht und mit zwei Edelstahldeckeln verschlossen,
 durch die zwei NiCr-Ni Thermoelemente durchgeführt
 wurden, eines in der Mitte des Zylinders und eines bei
 20 der Hälfte des Zylinderradiusses. Der Edelstahlbehälter
 befindet sich in einem Thermobad und kann damit
 definiert abgekühlt werden. Wird nun die benötigte
 Unterkühlungstemperatur zur Kristallbildung am
 Thermoelement erreicht, springt die Temperatur am
 25 Thermoelement von der Unterkühlungstemperatur auf die
 eigentliche Gefriertemperatur des Wasser von 0°C. Es
 wurde eine benötigte Unterkühlung von ca. 5,5K
 bestimmt. Durch eine Referenzmessung mit Wasser ohne
 Graphitmatrix wurde die nötige Unterkühlung für Wasser
 30 zu 9,9K gemessen. Durch die Verwendung der Matrix wird

also eine Verringerung der Unterkühlung um etwa die Hälfte erreicht.

Beispiel 4

5 Es wird eine zylindrische Matrix aus gepreßtem Graphit mit einem Durchmesser von 42mm und einer Höhe von 10 mm und einer Volumendichte von ca. 200 g/l in warmes Wasser eingetaucht, so daß die Matrix vollständig untertaucht. Die Temperatur des Wassers
10 wird konstant gehalten. Nach einer gewissen Zeit wird das Wasser mit der Matrix auf Zimmertemperatur wieder abgekühlt. Anschließend wird die Matrix aus dem Wasser genommen und die Beladung bestimmt.

15 Folgende Tabelle 2 zeigt die Abhängigkeit der Beladung von der Wassertemperatur, der Einwirkzeit und der Abkühltemperatur

Messung	Wassertemperatur	Einwirkzeit	Abkühltemperatur	Beladung mit Wasser	
Nr.	°C	Minuten	°C	% des Raumvolumens	% des Porenvolumens
1	50	10	keine Abkühlung		20%
2	50	30	keine Abkühlung		35%
3	50	60	keine Abkühlung		46%
4	50	120	keine Abkühlung		59%
5	50	18h	keine Abkühlung		69%
6	50	60	25		77%
7	90	30	25	71%	78%
8	98,5	15	25	76%	84%
9	98,5	60	25	81%	89%

20

Tabelle 2

Beispiel 5

25 Es wurde Graphitexpandat mit einer Schüttdichte von 2g/l zu Tabletten mit einer Raumdichte von 100 g/l gepreßt. Nach Evakuierung dieser Tabletten auf kleiner als 10^{-2} mbar wurden diese mit einer gesättigten wäßrigen Magnesiumacetat-Lösung imprägniert. Im Versuch 1 wurde die Lösung mit Zimmertemperatur zugegeben. Es

wurde eine Raumdichte der Lösung von 450 g/l erreicht. Hingegen wurde im Versuch 2 die Lösung auf 36°C erwärmt. Damit wurde anschließend eine Raumdichte der Salzlösung im Speicherverbund von 683 g/l erreicht.

5

Anstelle von Wasser als PCM lassen sich auch Gemische, insbesondere eutektische oder kongruent schmelzende Gemische einer oder mehrerer der folgenden Komponenten verwenden:

10

CaBr ₂	NaCl	Al(NO ₃) ₂
CaCl ₂ ·6H ₂ O	NaF	Ca(NO ₃) ₂
CaCl ₂	NaOH	Cd(NO ₃) ₂
KF	NaOH·3.5H ₂ O	Co(NO ₃) ₂
KCl	Na ₂ HPO ₄	KNO ₃
KF·4H ₂ O	Na ₂ SO ₄	LiNO ₃
LiClO ₃ ·3H ₂ O	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂
MgSO ₄	NH ₄ Cl	NaNO ₃
MgCl	NH ₄ H ₂ PO ₄	Ni(NO ₃) ₂
ZnCl ₂ ·2.5H ₂ O	NH ₄ HCO ₃	Zn(NO ₃) ₂
ZnSO ₄	NH ₄ NO ₃	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Ba(OH) ₂	NH ₄ F	Cu(NO ₃) ₂
H ₂ O	(NH ₄) ₂ SO ₄	Essigsäure
SO ₃ ·2H ₂ O		Acetate

Auch Gemische, insbesondere eutektischen oder kongruent schmelzenden Gemisch einer oder mehrerer der folgenden Komponenten sind als PCM geeignet:

15 Paraffine, Fettsäuren, Oligomere, Glykole, Alkohole, Caprylsäure.

Auch Chlatriate bildende Substanzen lassen sich als PCM verwenden.

20

Patentansprüche:

1. Verfahren/System zur Speicherung von Wärme oder Kälte mit Hilfe eines einen Phasenübergang durchlaufenden Materials (PCM) dadurch gekennzeichnet, daß das den Phasenübergang durchlaufende Material (6) in eine Matrix (14) aus gepreßtem, expandiertem Graphit eingebettet ist, die zusammen ein Speicherverbundmaterial bilden, wobei die Graphitmatrix durch Pressen von expandiertem Graphit hergestellt wird, und daß der Phasenübergang zwischen zwei festen oder zwischen einem festen und einem flüssigen oder zwischen zwei flüssigen Aggregatzuständen erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Graphitmatrix (14) ohne PCM (6) ein Raumgewicht von 75-1500 g/l und insbesondere von 75-300 g/l besitzt und soviel PCM (6) in die Matrix (14) eingebracht wird, daß das Speicherverbundmaterial eine Restporosität von 2-60% und insbesondere 5-30% zeigt.
3. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Phasenübergang des PCMs (6) im Temperaturbereich von -25°C bis 150°C erfolgt.
4. Speicherverbundmaterial, insbesondere für ein Verfahren/System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem einen Phasenübergang durchlaufenden Material (6), das in einer Matrix (14) aus gepreßtem, expandiertem Graphit eingebettet ist.
5. Speicherverbundmaterial nach Anspruch 4, dg, daß das PCM (6) Wasser ist.

6. Speicherverbundmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das PCM (6) aus einem Gemisch, insbesondere aus einem eutektischen oder kongruent schmelzenden Gemische einer oder mehrerer der folgenden Komponenten besteht:

CaBr ₂	NaCl	Al(NO ₃) ₂
CaCl ₂ ·6H ₂ O	NaF	Ca(NO ₃) ₂
CaCl ₂	NaOH	Cd(NO ₃) ₂
KF	NaOH·3.5H ₂ O	Co(NO ₃) ₂
KCl	Na ₂ HPO ₄	KNO ₃
KF·4H ₂ O	Na ₂ SO ₄	LiNO ₃
LiClO ₃ ·3H ₂ O	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂
MgSO ₄	NH ₄ Cl	NaNO ₃
MgCl	NH ₄ H ₂ PO ₄	Ni(NO ₃) ₂
ZnCl ₂ ·2.5H ₂ O	NH ₄ HCO ₃	Zn(NO ₃) ₂
ZnSO ₄	NH ₄ NO ₃	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Ba(OH) ₂	NH ₄ F	Cu(NO ₃) ₂
H ₂ O	(NH ₄) ₂ SO ₄	Essigsäure
SO ₃ ·2H ₂ O		Acetate

7. Speicherverbundmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das PCM aus einem eutektischen oder kongruent schmelzenden Gemisch einer oder mehrerer der folgenden Komponenten besteht:

Paraffine, Fettsäuren, Oligomere, Glykole, Alkohole, Caprylsäure.

8. Speicherverbundmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das PCM eine Chlatriate bildende Substanz ist.

9. Verfahren zur Herstellung eines Speicherverbundmaterials nach einem der vorhergehenden Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das PCM (6) in

flüssiger Form durch Vakuumimprägnierung in eine Matrix (2; 14), die durch Pressen von expandiertem Graphit hergestellt wird, eingebracht wird, indem die Graphitmatrix (2; 14) evakuiert und in evakuiertem Zustand mit einem Behälter (12) mit dem flüssigen PCM (6) verbunden wird, so daß das flüssige PCM (6) in die Graphitmatrix (2; 14) gesaugt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dg, daß die Graphitmatrix (2; 14) vor der Imprägnierung auf einen Druck kleiner als 10 mbar, insbesondere auf einen Druck kleiner 10^{-2} mbar evakuiert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das PCM (6) vor der Imprägnierung über die Schmelztemperatur bis maximal zur Verdampfungstemperatur des PCMs erwärmt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Graphitmatrix (2; 14) vor der Imprägnierung bis auf maximal die Verdampfungstemperatur des PCMs erwärmt wird.

13. Verfahren nach Anspruch einem der Ansprüche 10 bis 12, dg, daß die Graphitmatrix (2; 14) und das PCM (6) zusammen über die Schmelztemperatur bis maximal zur Verdampfungstemperatur des PCMs erwärmt werden.

14. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Graphitmatrix (2; 14) nach der Imprägnierung in dem Behälter (8) mit flüssigem PCM (6) verbunden bleibt und auf eine Temperatur über der Schmelztemperatur des PCMs, vorzugsweise auf Zimmertemperatur gekühlt wird.

15. Verfahren zur Herstellung eines Speicherverbund-
materials nach einem der vorhergehenden Ansprüche 4
bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das PCM (6) in
flüssiger Form erhitzt und die Graphitmatrix (2; 14)
5 darin eingetaucht eine gewisse Zeit verbleibt, bis
das flüssige PCM in die Matrix eingedrungen ist.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch
gekennzeichnet, daß flüssige PCM (6) mit der darin
10 eingetauchten Matrix (2; 14) bis oberhalb der
Schmelztemperatur abgekühlt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch
gekennzeichnet, daß das PCM (6) während der
15 Imprägnierung siedet.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, da-
durch gekennzeichnet, daß das flüssige PCM (6) und
die darin eingetauchte Graphitmatrix (2; 14)
20 gemeinsam erhitzt werden.

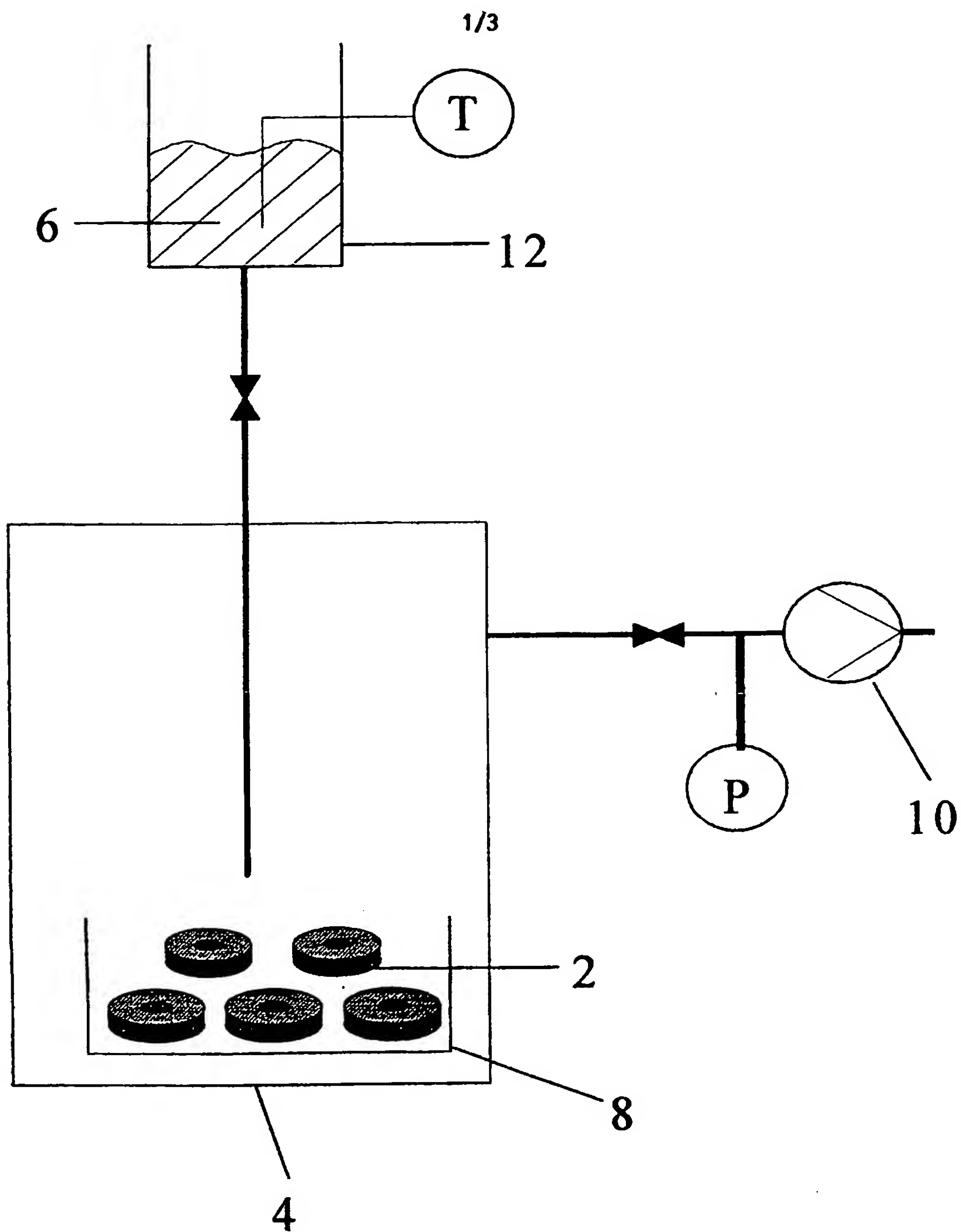


Fig. 1

2/3

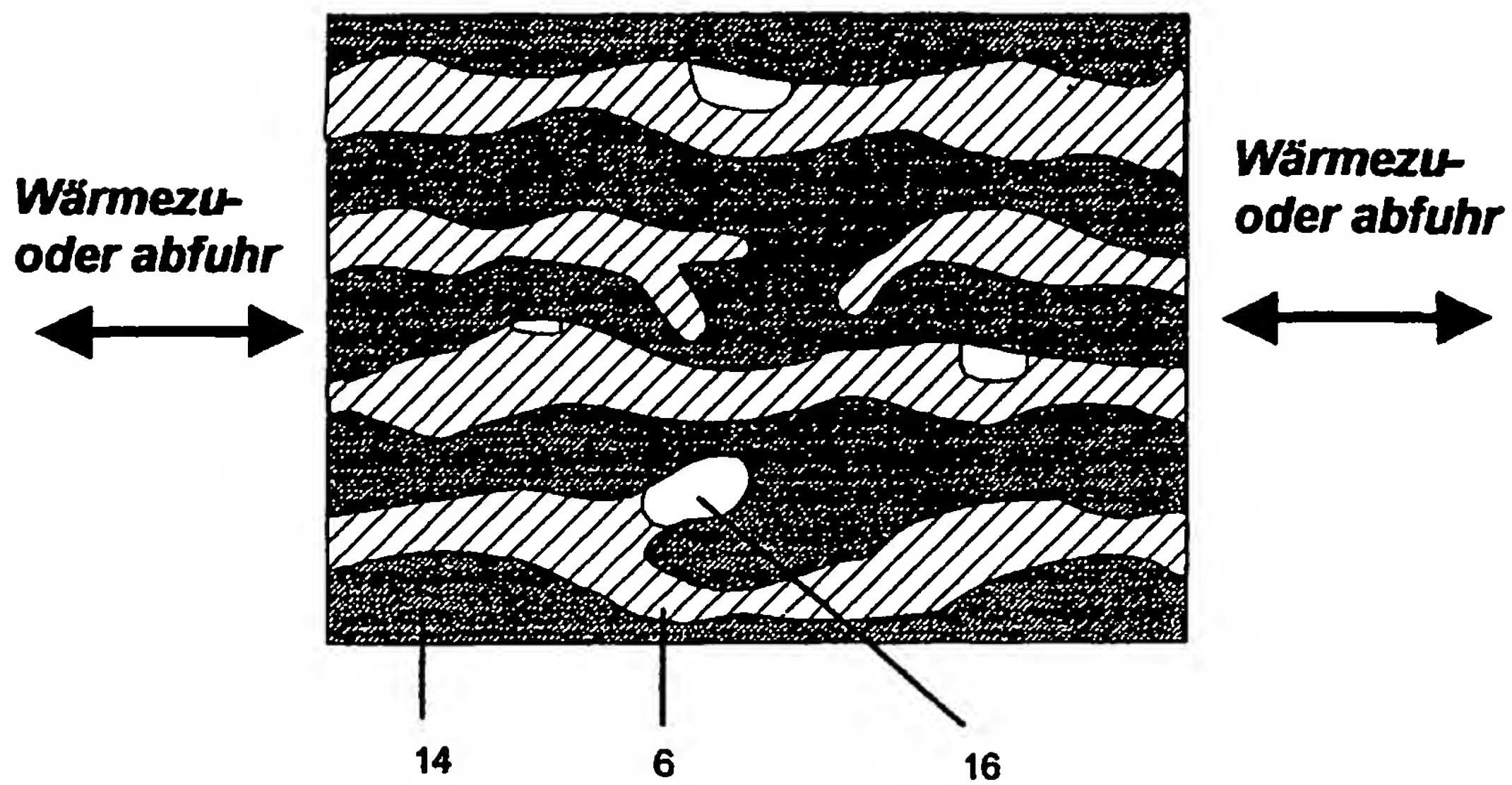


Fig. 2

3/3

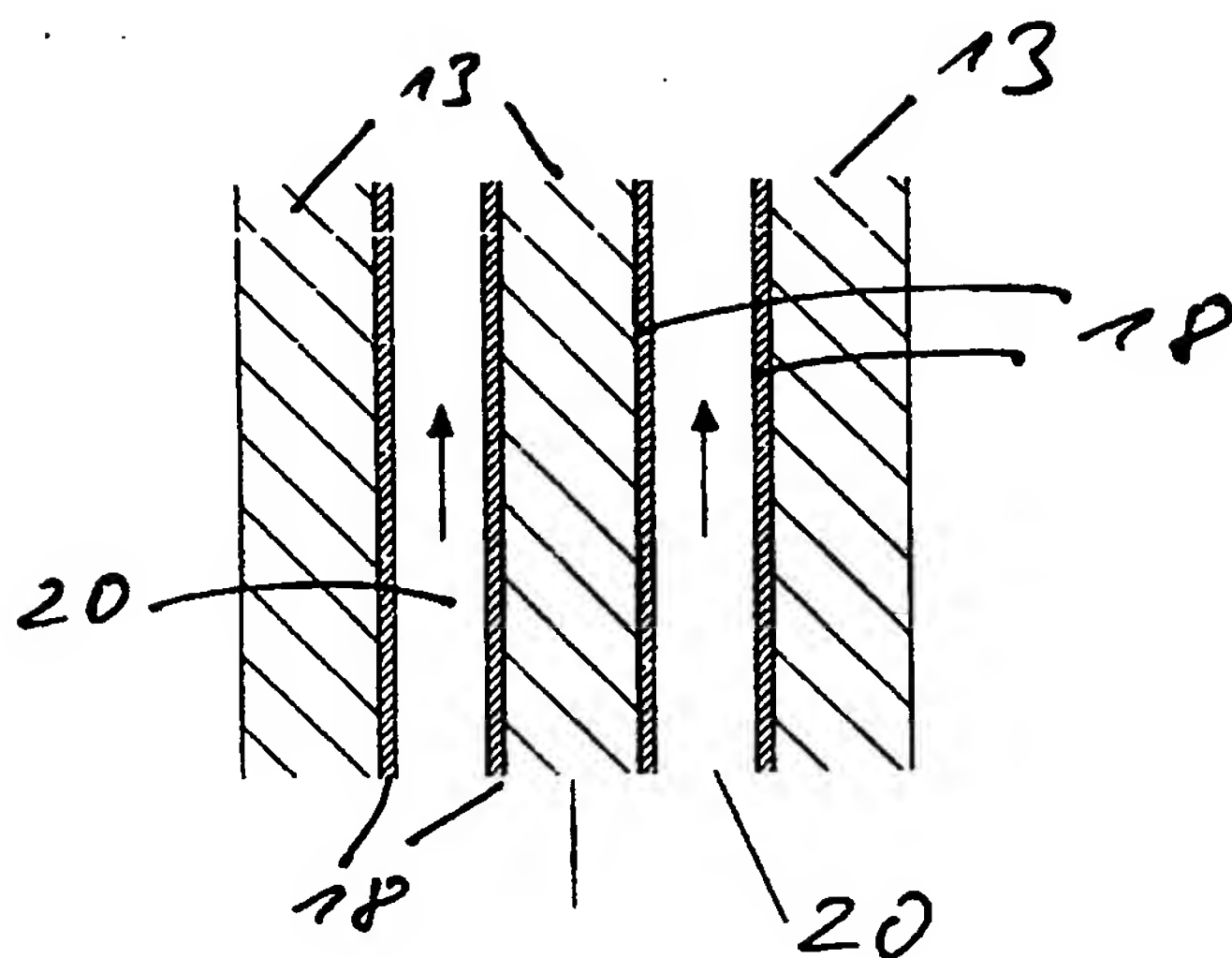


Fig. 3

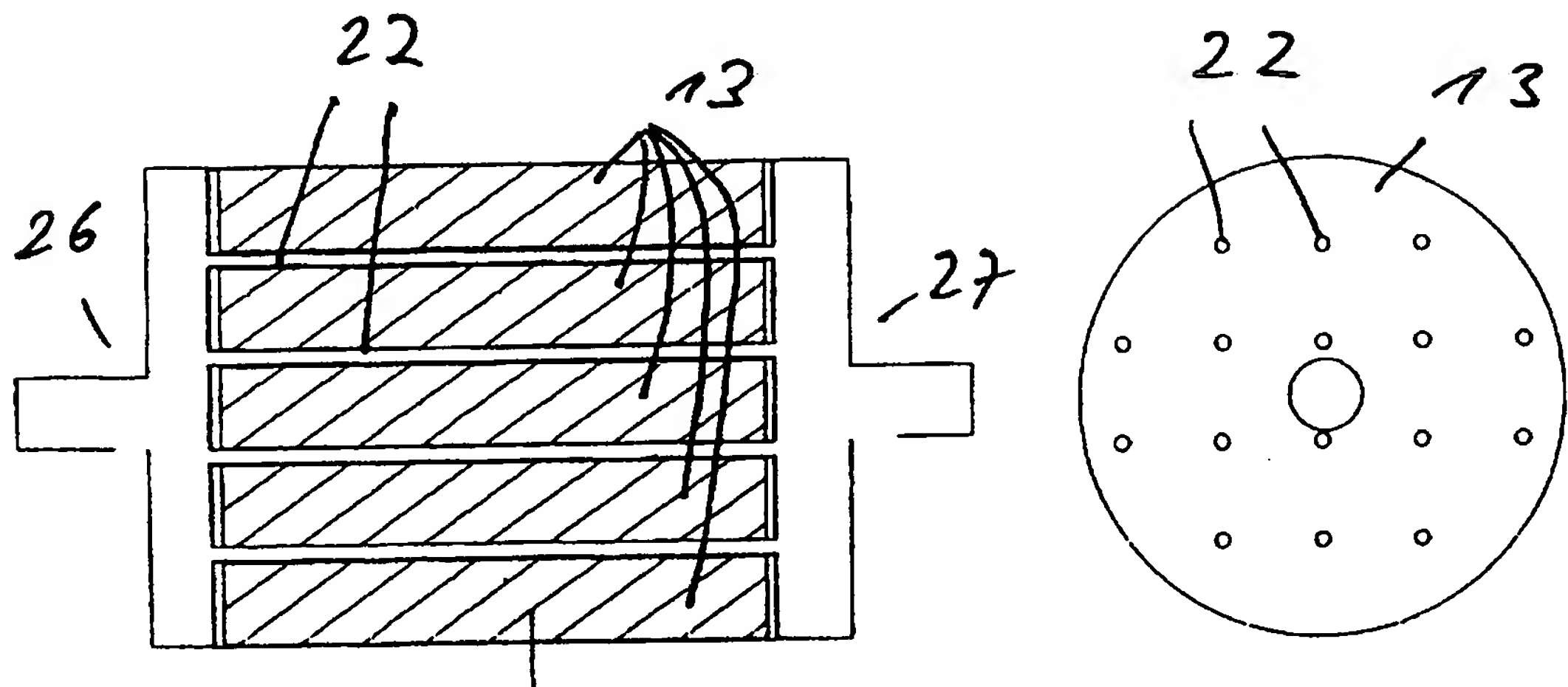


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No
PCT/EP 97/04061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09K5/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K F28D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 572 864 A (BENSON DAVID K ET AL) 25 February 1986 cited in the application see the whole document ---	1-18
A	EP 0 616 844 A (ELF AQUITAINE) 28 September 1994 see the whole document ---	1,4,9,15
A	US 4 003 426 A (BEST JOHN S ET AL) 18 January 1977 cited in the application see the whole document ---	1,4,9,15
A	US 4 595 774 A (COSTE CAMILLE ET AL) 17 June 1986 cited in the application see the whole document -----	1,4,9,15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 1997

Date of mailing of the international search report

2.12.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Shade, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04061

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4572864 A	25-02-86	CA 1290566 A FR 2575757 A JP 61163984 A	15-10-91 11-07-86 24-07-86
EP 0616844 A	28-09-94	FR 2702678 A AT 157282 T CA 2119288 A DE 69405135 D JP 7068169 A US 5612272 A	23-09-94 15-09-97 19-09-94 02-10-97 14-03-95 18-03-97
US 4003426 A	18-01-77	NONE	
US 4595774 A	17-06-86	FR 2547512 A CA 1217503 A EP 0129473 A HK 95788 A JP 1017407 B JP 1531599 C JP 60022925 A	21-12-84 03-02-87 27-12-84 02-12-88 30-03-89 24-11-89 05-02-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04061

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09K5/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C09K F28D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 572 864 A (BENSON DAVID K ET AL) 25. Februar 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-18
A	EP 0 616 844 A (ELF AQUITAINE) 28. September 1994 siehe das ganze Dokument ---	1,4,9,15
A	US 4 003 426 A (BEST JOHN S ET AL) 18. Januar 1977 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,4,9,15
A	US 4 595 774 A (COSTE CAMILLE ET AL) 17. Juni 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1,4,9,15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. November 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

- 2. 12. 97

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Shade, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. des Aktenzeichen

PCT/EP 97/04061

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4572864 A	25-02-86	CA 1290566 A FR 2575757 A JP 61163984 A	15-10-91 11-07-86 24-07-86
EP 0616844 A	28-09-94	FR 2702678 A AT 157282 T CA 2119288 A DE 69405135 D JP 7068169 A US 5612272 A	23-09-94 15-09-97 19-09-94 02-10-97 14-03-95 18-03-97
US 4003426 A	18-01-77	KEINE	
US 4595774 A	17-06-86	FR 2547512 A CA 1217503 A EP 0129473 A HK 95788 A JP 1017407 B JP 1531599 C JP 60022925 A	21-12-84 03-02-87 27-12-84 02-12-88 30-03-89 24-11-89 05-02-85